

УДК 644.36

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ СВЕТОДИОДНЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ СИСТЕМ ОСВЕЩЕНИЯ

А. О. ДОБРОДЕЙ, Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А. А. БОЙКО

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Е. Ф. КУДИНА

*Государственное научное учреждение
«Институт механики металлополимерных систем
имени В. А. Белого НАНБ», Республика Беларусь*

Г. И. СЕМКОВА

*Государственное научное учреждение
«Институт физики НАНБ», Республика Беларусь*

Введение

В условиях постоянно растущих потребностей в использовании искусственного освещения остро стоит вопрос о высокоэффективных источниках света, способных удовлетворить спрос на освещение при минимальных затратах электроэнергии. На нужды освещения расходуется 19 % [1] мирового потребления электроэнергии, в Республике Беларусь – 14 % [2].

Современными высокоэффективными источниками света являются светодиоды. В ближайшее время можно ожидать активного проникновения светодиодов на рынок средств освещения и замены ими ламп накаливания, люминесцентных и галогенных ламп в домах, на предприятиях и улицах. Перспективы глобального рынка освещения на ближайшее время просматриваются как полная замена традиционных источников света на светодиодные в масштабах всей планеты.

Состояние вопроса

Светодиод (СД) – это полупроводниковый прибор, преобразующий электрический ток непосредственно в световое излучение, состоящий из полупроводникового кристалла на подложке, корпуса с контактными выводами и оптической системы [3].

Светодиодное или твердотельное (SSL – от англ. solid state lighting) освещение – вид освещения, для которого в качестве источников света используются светодиоды (LED – от англ. light-emitting diode), органические светодиоды (OLED), или полимерные (PLED) [4]. Светодиоды обладают низким энергопотреблением, высокой механической прочностью и надежностью. Время работы светодиодов в несколько раз превышает время работы люминесцентных ламп. По светоотдаче современные серийно выпускаемые светодиоды превосходят люминесцентные лампы, а лучшие образцы – уже явные лидеры среди всех источников света.

Технология производства светодиодов, в первую очередь белого свечения непрерывно совершенствуется. В США, Канаде, Европе, Австралии ведутся работы по замене ламп накаливания другими источниками света не позднее 2016 г.

Американские специалисты подсчитали, что за счет перехода на светодиодные источники света ежегодно будет экономиться 167 млрд кВт · час электроэнергии или 11,8 млрд дол. [5].

В Европе полная замена малоэффективных средств освещения приведет к экономии около $63 \cdot 10^3$ ГВт энергии и тем самым позволит сэкономить европейским потребителям ~ 7 млрд евро, или ~ 9 млрд дол. [1].

Белорусские специалисты подсчитали, что если на промышленных предприятиях и в жилых домах заменить все источники света на светодиодные, то экономический эффект может составить 250 млн дол. в год [2].

В Беларуси совместно с компанией «Philips» (Голландия) планируется построить завод по производству светодиодов и светотехнической продукции на их основе. На базе НПО «Интеграл» планируется организовать сборочное производство светодиодной техники с помощью комплектующих и материалов компании «Philips» с последующим переходом на использование национальной элементной базы [6], [7], [8].

По мнению Нобелевского лауреата Жореса Алфёрова, уже через 15–20 лет не менее половины источников освещения будет сконструировано на основе светодиодов, обеспечив экономию 10 % мировой энергии [9].

В лабораторных условиях к настоящему времени получена световая отдача белых СД 100–150 лм/Вт (против 15 и 80 лм/Вт для ламп накаливания и компактных люминесцентных ламп, соответственно), и, по оценкам экспертов, лет через десять она удвоится (табл. 1 и 2) [1].

Таблица 1

Сравнительные характеристики различных типов осветительных ламп

Тип лампы	Мощность, Вт	Световая отдача, лм/Вт	Срок службы, 10^3 ч
Лампы накаливания	15	8	1
	100	15	1
Долговечные лампы накаливания	135	12	5
Галогенные лампы	20	12	3
	300	24	3
Компактные галогенные лампы	50	12	2,5
Компактные флуоресцентные лампы	11	50	10
Флуоресцентные лампы	30	80	20
Белые светодиоды	–	30–100	100

Таблица 2

Планируемые характеристики СД на период 2007–2015 гг.

Параметр	Изменение по годам			
	2007	2010	2012	2015
Светоотдача лабораторных образцов, лм/Вт	120	160	176	200
Светоотдача коммерческих белых холодных образцов, лм/Вт	84	147	164	188
Светоотдача коммерческих белых теплых образцов, лм/Вт	59	122	139	163
Цена изделия, дол./лм	0,025	0,01	0,005	0,002

Единственная причина, сдерживающая широкое использование белых СД в источниках освещения – их высокая стоимость. Пока их цена в пересчете на один люмен, излучаемый светодиодом, во много раз выше, чем у традиционных источников света. Правда, стоимость их непрерывно снижается, и если в 2004 г. она составляла 0,25 дол./лм, то в 2006 – уже 0,05 дол./лм (для сравнения, стоимость обычных источников света равна ~ 0,001 дол./лм) [1].

Однако производители по всему миру продолжают наращивать мощности по изготовлению светодиодов, и цены на них неуклонно снижаются. Совокупные затраты на приобретение и эксплуатацию светодиодных светильников, в конечном итоге оказываются в 2–2,5 раза ниже затрат на обычные светильники [3].

Динамика рынка твердотельных средств освещения за период 2007–2012 гг. представлена на рис. 1 [1].



Рис. 1. Динамика рынка твердотельных средств освещения

Современные светодиоды с наибольшим световым потоком производятся на основе кристаллов InGaN, излучающих свет с максимальной длиной волны 470 нм (синий). Белый свет получают путем смешения излучений светодиодов и люминофоров [10], [11]:

- Синий, зеленый и красный СД (RGB – светодиоды).
- Синий и желтый СД.
- Синий СД + желтый люминофор.
- Ультрафиолетовый СД + синий, зеленый и красный люминофор.
- Ультрафиолетовый СД + синий и желтый люминофор.

Белый свет, произведенный светодиодами с люминофорами, получил наибольшее распространение в сферах деятельности, напрямую связанных с освещением. В отличие от RGB-светодиодов белые светодиоды с люминофором имеют заданный заранее, в процессе производства, оттенок белого [12].

Люминофор (от лат. lumen – свет и греч. phoros – несущий) – это вещество, способное преобразовывать поглощаемую им энергию в световое излучение, т. е. люминофор начинает интенсивно излучать свет при воздействии на него электромагнитного поля, ультрафиолетового или другого вида излучения [13].

Большей частью белые светодиоды изготавливаются на основе синего кристалла (InGaN) и желтого люминофора. В данное время этот способ наиболее оправдан с точки зрения эффективности и технологичности производства.

Желтые люминофоры, применяемые большинством производителей, являются модифицированными вариантами иттрий-алюминиевого граната, легированного

трехвалентным церием (YAG: Ce^{3+}). Спектр люминесценции таких люминофоров характеризуется максимальной длиной волны в диапазоне 530–560 нм.

Принцип свечения основан на том, что слой люминофора излучает желтый свет при облучении его синим светом, идущим от кристалла светодиода. Таким образом, белый СД является модификацией синего, а принцип работы люминофора близок к люминесцентным лампам, где люминофор облучается ультрафиолетом [14]. Однако, в отличие от газоразрядных ламп, где энергия возбуждения поглощается в основном матрицей люминофора, а затем передается активатору, в СД белого цвета энергия возбуждения поглощается непосредственно ионом активатора Ce^{3+} в области наиболее длинноволновой полосы поглощения [15].

Существуют также люминофоры на основе силикатных и оксинитридных систем. К настоящему времени для силикатных люминофоров не достигнуто такое же высокое значение квантовой эффективности, как для YAG: Ce^{3+} (более 90 %). Создание оксинитридных люминофоров сталкивается с трудностями из-за более сложной технологии синтеза нитридных систем по сравнению с оксидными [13].

В настоящее время технологии получения белых светодиодов не позволяют сделать их достаточно эффективными, долговечными и дешевыми. Люминофоры на органической основе, испускающие белый свет, до сих пор не слишком долговечны, чтобы использоваться в мощных промышленных и бытовых светильниках, неорганические же получают в условиях высоких температур синтеза, что не позволяет наносить их непосредственно в виде пленок на подложки из стекла или полимера.

В большинстве современных технологий готовый компаунд, состоящий из люминофора, органической основы и стабилизирующих добавок наносят на поверхность кристалла. Такой подход существенно усложняет и удорожает процесс получения излучающего прибора. Кроме того, наличие органических ингредиентов приводит к снижению светоотдачи, а высокие температуры, необходимые для полимеризации негативно сказываются на светотехнических характеристиках светодиода [16].

Одним из последних направлений в области технологии преобразования цвета излучения при изготовлении белых СД является использование люминесцирующей керамики. Компания «Phillips» представила новую технологию «Lumiramis», основу которой составляет керамическая пластина из люминесцирующего материала на основе YAG [17]. Благодаря новой технологии можно достаточно точно ранжировать светодиоды по цветовой температуре. Это возможно благодаря гораздо более точному дозированию количества люминофора, по сравнению с обычными методами, когда на светодиодный чип наносится капля смеси люминофора и компаунда. Другое преимущество «Lumiramis» заключается в том, что это позволит получать светодиоды с высокой однородностью цвета и повышенной временной стабильностью.

Экспериментальная часть

1. Получение люминесцентных порошков на основе иттрий-алюминиевого граната, легированного трехвалентным церием (YAG: Ce^{3+}).

В НИЛ ТХН ГГТУ им. П. О. Сухого разработана новая методика синтеза порошковых микрокристаллических люминесцентных материалов в системе оксидов $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ с использованием золь-гель метода. Схема получения порошков ИАГ путем соосаждения гидроксидов иттрия и алюминия аммиаком включает в себя приготовление смеси нитратов иттрия и алюминия в соотношении, соответствующем (в пересчете на оксиды) стехиометрической формуле иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и добавление 20 % аммиачного раствора при интенсивном перемешивании. Для получения легированного порошка ионы примесей (церий, европий) вводятся в шихту в виде азотнокислых солей. Для интенсификации перемешивания и получе-

ния устойчивого однородного прозрачного золя используется одновременно механическое (мешалка) и ультразвуковое (УЗВ) перемешивание. Полученный золь помещается в сушильный шкаф на 4 часа ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), где он превращается в гель и далее, в сухой твердый порошок. После этого порошок растирается в ступке или атриторе, и в него добавляется ТЭОС из расчета 35 г сухой шихты на 30 мл ТЭОСа. Затем следует вторая термообработка (сушка и гидролиз ТЭОСа) в сушильном шкафу с принудительным обдувом при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 часа), прокаливание при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и заключительная термообработка при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе в муфельной печи течение 3–4 часов. Наличие в системе наноразмерного кремнезема, формирующегося путем гидролиза ТЭОС за счет воды, присутствующей в прекурсоритрий-алюминиевого граната способствует обезвоживанию порошка, препятствует его агломерации, а также при термообработке в закрытом сосуде создает слабо-восстановительную среду в связи с выгоранием органики, что в результате способствует улучшению люминесцентных характеристик.

С использованием метода РФА (Дрон-7) были проведены исследования фазового состава полученных порошков. После прокаливания порошка до температуры $1000\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ на рентгенограммах идентифицирована фаза граната кубической модификации, без наличия других фаз.

2. Получение люминесцентной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, легированного трехвалентным церием ($\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$).

Высокоплотная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната может быть синтезирована методом жидкофазного спекания при пониженных температурах с использованием наноразмерных оксидных порошков. В качестве источника оксида иттрия для синтеза граната прямым спеканием из оксидов был использован порошок Y_2O_3 OX 39-5N (Stanford Mat.Corp., USA), чистотой 99,999 %. Вторым компонентом для получения керамической фазы был выбран наноразмерный порошок пирогенного оксида алюминия Al_2O_3 , имеющего средний размер частиц 10–20 нм. Жидкая фаза формировалась в системе «ультрадисперсный SiO_2 – фторид лития LiF ». В качестве легирующей силикат-содержащей фазы были использованы наноструктурированные кремнеземы, модифицированные церием, полученные в ИММС НАНБ, г. Гомель или аэросилы марки А-300, с нанесенными наночастицами оксида церия (III) (разработка ИХП НАНУ, г. Киев).

На основании теоретических представлений и экспериментальных исследований процесса синтеза и спекания керамики алюмоиттриевого граната с использованием в качестве жидкой фазы разработана модель формирования плотной керамики на основе YAG, легированного ионами кремния и церия (рис. 2).

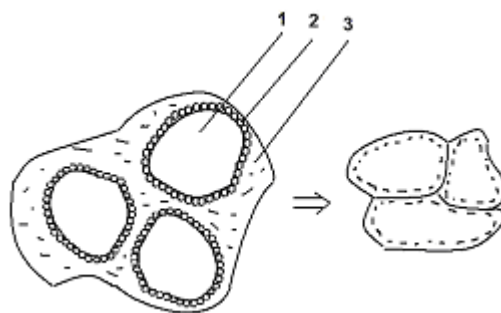


Рис. 2. Модель спекания порошков Y_2O_3 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в присутствии жидкой фазы:

1 – микропорошок Y_2O_3 ; 2 – нанопорошок Al_2O_3 ;

3 – жидкофазная прослойка SiO_2 , Ce, LiF

Силикатно-фторидная фаза, которая при определенной температуре (выше 840 °С) становится жидкой, растворяет зерна твердого кристаллического вещества. Постепенно жидкая фаза насыщается растворимым веществом, после чего из расплава кристаллизуется твердая фаза преимущественно на поверхности оставшихся зерен. Происходит рост более крупных зерен и спекание системы.

На основе разработанной модели синтеза керамических материалов в системе оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ с использованием порошков Y_2O_3 (5,6 мкм) и нанокристаллического порошка $\alpha-Al_2O_3$, имеющего средний размер частиц 10–15 нм, была разработана технологическая схема получения высокоплотной керамики в условиях жидкофазного спекания, причем стадии синтеза химического соединения и формирования высокоплотного керамического тела проходили в едином цикле подъема температуры – нагрева – выдержки. Смешивание ингредиентов проводили в стехиометрическом отношении в планетарной мельнице Пульверизетте-5 (Fritsch, Германия), далее вводили добавку спекающего и легирующего комплекса оксидов и фторида лития и технологическую связку. Затем смесь сушили при температуре 60–80 °С для удаления избыточного количества растворителей (до уровня остаточной влажности около 17 мас. %) и компактировали в таблетки путем одноосного прессования на гидравлическом прессе силой 10–15 Тс в вакуумной прессформе с предварительным виброуплотнением шихты. Далее следовало спекание образцов в воздушной среде при температуре 1450–1600 °С в течение 2–4 часов.

С помощью рентгенограммы керамики ИАГ, полученной методом прессования шихты в вакуумной прессформе и спекания на воздухе с использованием системы SiO_2-LiF в качестве жидкофазной добавки, было установлено, что процессы синтеза алюмоиттриевого граната при температуре 1450 °С завершены, а состав полученной керамики соответствует химической формуле $Y_3Al_5O_{12}$.

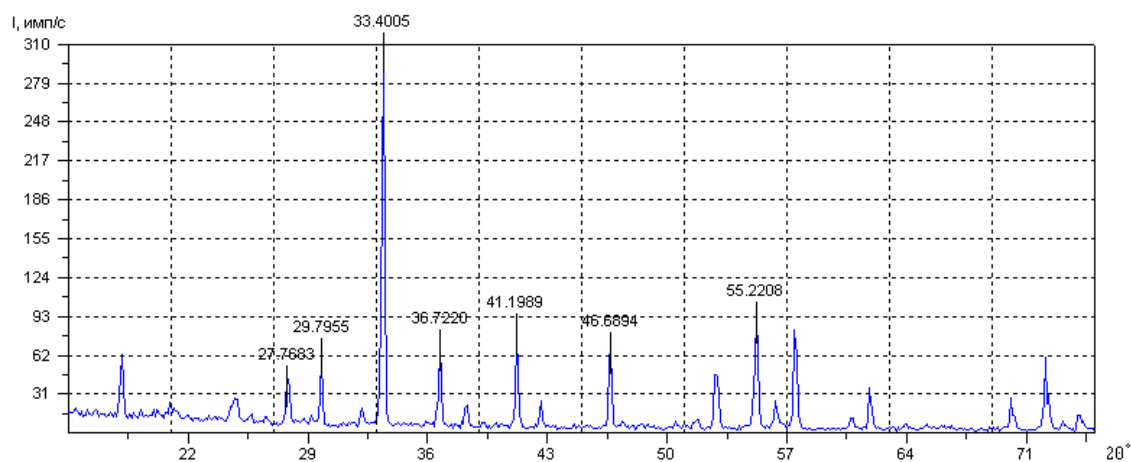


Рис. 3. Дифрактограмма образца керамики, синтезированной в системе $Y_2O_3-Al_2O_3Si-O_2-LiF$ ($T_{\text{обр}} = 1450$ °С)

Практическое отсутствие пор в образце, спеченном при температуре 1450 °С при введении LiF и выдержке в течение 4-х часов при температуре спекания, подтверждает механизм жидкофазного спекания, осуществляемый в присутствии расплава лития фторида и коллоидного диоксида кремния, что подтверждается данными РЭМ (рис. 4).

Таким образом, применение жидкофазных спекающих добавок (плавней) может значительно интенсифицировать процесс синтеза фазы граната, повысить степень уплотнения керамики и снизить количество пор.

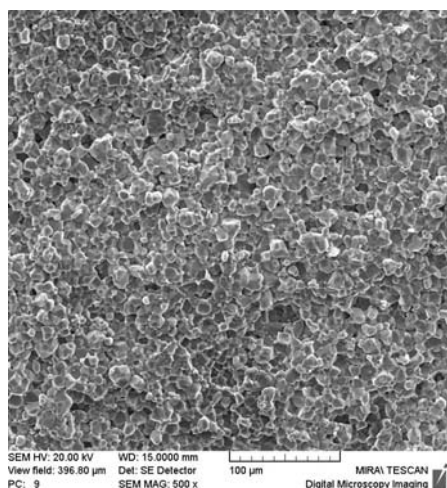


Рис. 4. РЭМ-изображение скола керамического образца, полученного при температуре 1450 °С

Изучены также спектрально-люминесцентные характеристики образцов порошкообразных и керамических материалов, полученных в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$, легированной церием и солегированной ионами церия (3+), кремния (4+) и марганца (2+) [18]. Установлено, что наибольшая интенсивность излучения, генерируемого под воздействием синего светодиода ($\lambda_{max} = 450$ нм), характерна для ИАГ, содержащего ионы кремния и церия (рис. 5).

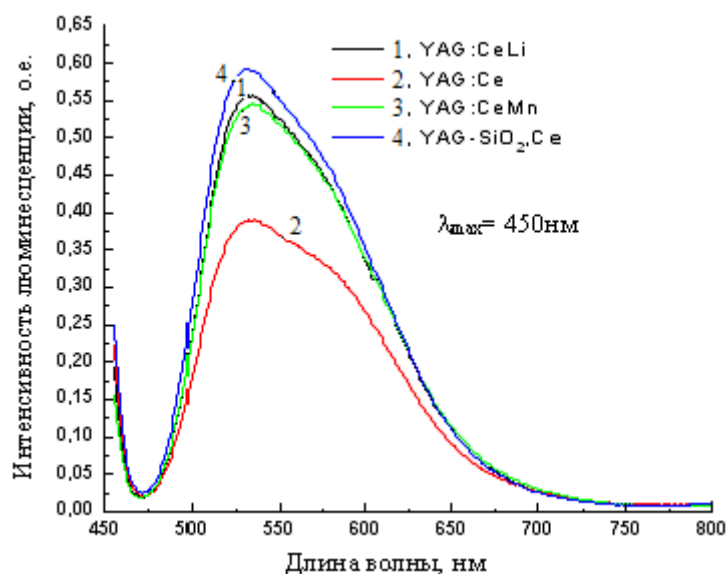


Рис. 5. Спектрально-люминесцентные характеристики образцов иттрий-алюминиевого граната, легированного оптически активными примесями

Заключение

Изучен ряд вариантов получения ультрадисперсных порошков и керамики в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$. Оптимизированы режимы синтеза и изучены морфологические и фазовые характеристики микроразмерных порошкообразных образцов $Y_3Al_5O_{12}$.

Разработан и оптимизирован новый вариант синтеза порошковых материалов в системе оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ с использованием растворного метода соосаждения в среде коллоидного диоксида кремния.

Предложен и апробирован новый вариант технологии спекания керамических сред в воздушной среде при пониженных температурах с использованием в качестве

исходных компонентов микро- и наноразмерных порошков оксидов иттрия и алюминия и добавлением системы «SiO₂-Ce-LiF» в качестве плавня.

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики образцов порошкообразных и керамических материалов в системе Y₂O₃-Al₂O₃, легированной церием и солегированной ионами церия (3+), кремния (4+) и марганца (2+). Установлено, что наибольшая интенсивность излучения, генерируемого под воздействием синего светодиода ($\lambda_{\text{max}} = 450$ нм), характерна для порошка граната, содержащего одновременно ионы кремния и церия.

Литература

1. Шурыгина, В. Твердотельные осветительные устройства. Прощайте, старые, добрые светильники / В. Шурыгина // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2008. – № 5. – С. 88–97.
2. Патыко, Д. До светодиодной революции осталось... / Д. Патыко // Рэспубліка. – 2007. – № 228 (4407). – 5 дек.
3. Конструкции: Все о светодиодах [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.vseposelky.ru>. – Дата доступа : 29.09.2008.
4. Твердотельное освещение [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%>. – Дата доступа : 06.01.2009.
5. Какую экономическую выгоду принесет переход на светодиоды? [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.ledsvet.ru/index.php?p=articles>. – Дата доступа : 06.01.2009.
6. В Беларуси будут выпускать светодиоды [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.belta.by/ru/belta_news?id=283525. – Дата доступа: 03.10.2008.
7. Белуга, В. «Philips» извлекает «Интеграл» / В. Белуга // Рэспубліка. – 2008. – № 224 (4647). – 29 нояб.
8. Создание в Беларуси производства светодиодной техники совместно с Philips планируется начать в 2009 [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://electromost.by/news/>. – Дата доступа : 06.01.2009.
9. Фиалковский, Д. Системы освещения на основе светодиодов вытеснят все существующие виды ламп / Д. Фиалковский // Эксперт Северо-Запад. – 2008. – № 12 (360). – 24 марта.
10. Дедов, В. П. Пять способов получения белого света. / В. П. Дедов [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.infor.sp.ru/led_spectra.htm. – Дата доступа : 26.10.2006.
11. Давиденко, Ю. Высокоэффективные современные светодиоды / Ю. Давиденко // Современная электроника. – 2004. – № 10. – С. 36–43.
12. Белые светодиоды [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.esave.ru/>. – Дата доступа : 21.03.2008.
13. Феопентов, А. Желтые люминофоры, применяемые в производстве белых светодиодов / А. Феопентов [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.ledcommunity.ru/anatoly>. – Дата доступа : 29.12.2007.
14. Информация и статьи о светодиодном освещении [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.2s-studio.ru>. – Дата доступа : 04.12.2008.

15. Сокульская, Н. Н. Синтез и исследование гранатов РЗЭ и алюминия для светоизлучающих диодов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21 / Н. Н. Сокульская. – Ставрополь, 2004.
16. Приборная панель нанокалывания [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.gazeta.ru/science/2008/08/?incut1>. – Дата доступа : 04.08.2008.
17. Lumiramic – долгожданная люминофорная керамика [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.ledcommunity.ru/denisnikolaev/feed?before>. – Дата доступа : 06.01.2009.
18. Наноструктурированные порошки иттрий-алюминиевого граната как прекурсоры люминофоров и поликристаллических лазерных сред / Е. Н. Подденежный [и др.] // Лазерная физика и оптические технологии : сб. науч. тр. Минск, 17–19 июня, 2008. – Т. 1. – С. 276–279.

Получено 08.05.2009 г.